

# Wykład 8

## Wykresy fazowe – część 1

Grzegorz Karwasz

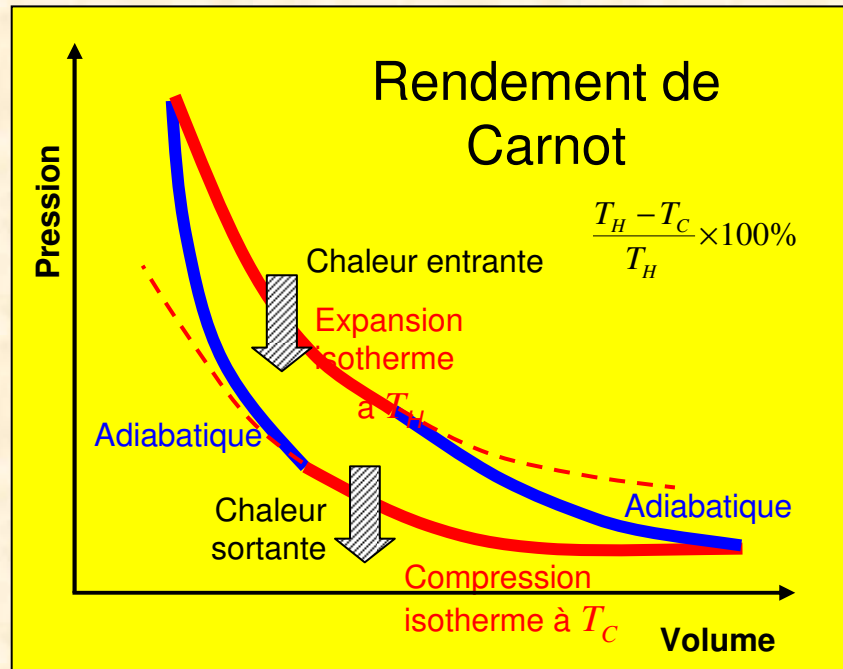
- Zalecany wykład Henryk Adrian (AGH Kraków)

[http://student.agh.edu.pl/~isshi/materialy/Metaloznawstwo/Wyklad\\_5\\_IS.pdf](http://student.agh.edu.pl/~isshi/materialy/Metaloznawstwo/Wyklad_5_IS.pdf)

# Zagadnienia

- Wykresy termodynamiczne
  - Jak czytać wykresy fazowe?
  - Ile jest fazy ciekłej a ile stałej?
  - Co zawiera faza ciekła a co stała?
  - Co to jest reguła dźwigni?
- 
- Co to jest eutektyka?
  - Co to jest perytektyka?

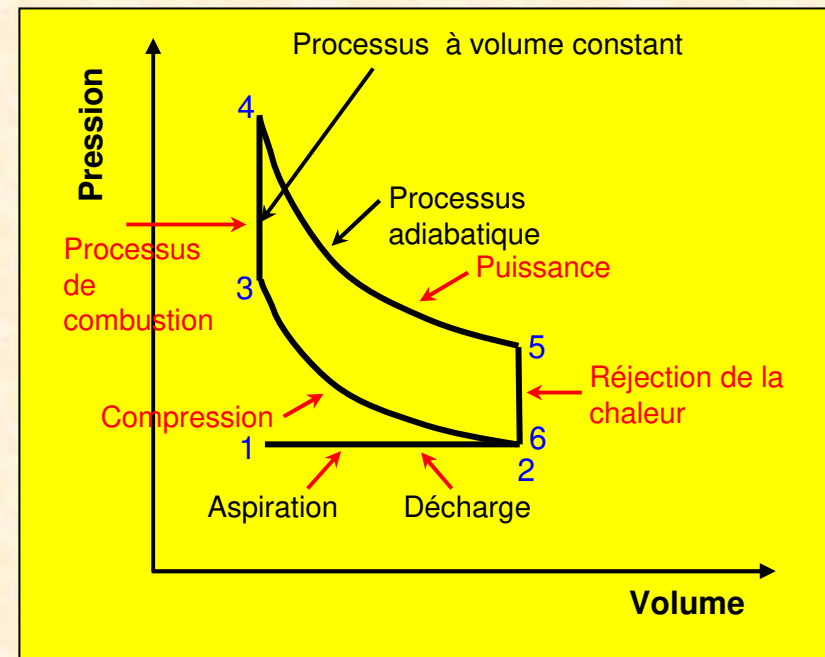
# Wykresy termodynamiczne – gaz doskonały



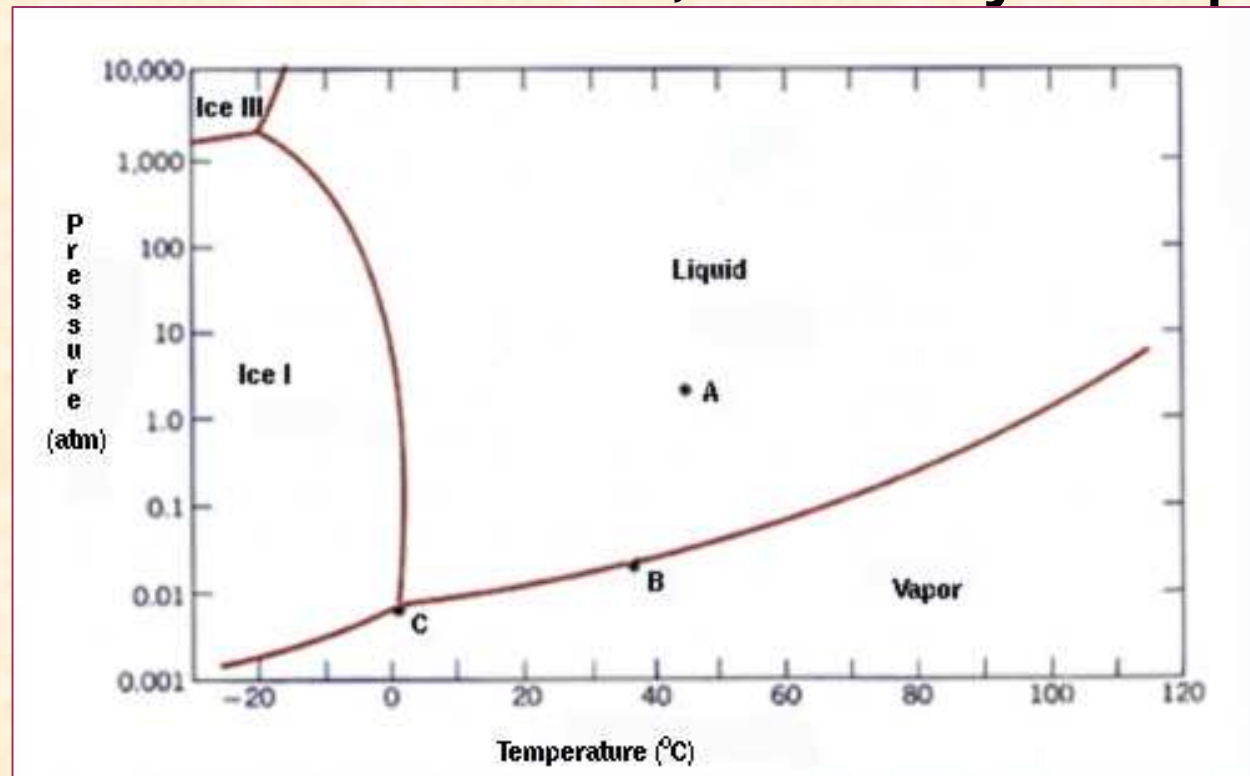
Zależności dla gazów:  
wykres Clapeyrona p(V)

Rys.1. Cykl Carnota gazu doskonałego

Rys.2. Cykl Otto mieszanki paliwowej  
(silnika spalinowego)



# Wykresy termodynamiczne – jeden składnik, 3 stany skupienia



Różne stany skupienia wody na wykresie  $p \leftrightarrow T$

W punkcie potrójnym ( $T=0.01^{\circ}\text{C}$  i  $p=4.56$  mmHg, ok. 1/150 ciśnienia atmosferycznego) współistnieją trzy stany skupienia wody

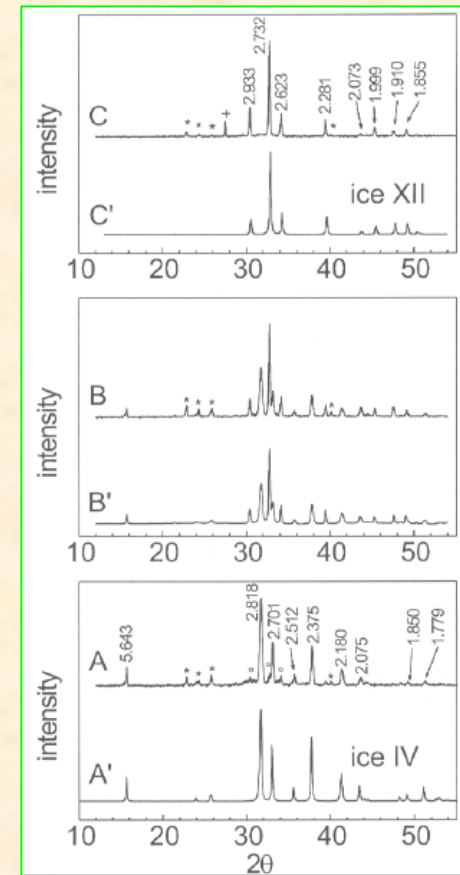
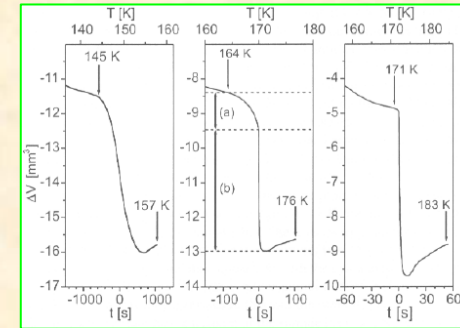
# XVI (?) faz lodu

## Pure ices IV and XII from high-density amorphous ice

Christoph G. Salzmann, Ingrid Kohl, Thomas Loerting, Erwin Mayer, and Andreas Hallbrucker

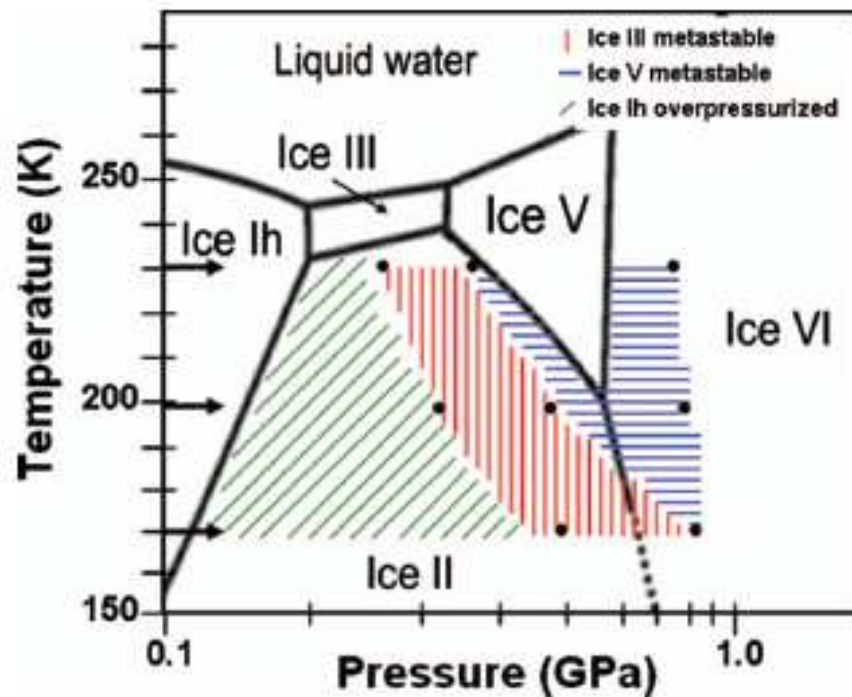
**Abstract:** High-density amorphous ice (HDA), made by compression of hexagonal ice at 77 K, was heated at a constant pressure of 0.81 GPa up to 183 K and its phase transition followed by displacement–temperature curves. The crystalline phases, recovered at 77 K and 1 bar, were characterized by X-ray diffraction. Pure D<sub>2</sub>O ice IV and nearly pure H<sub>2</sub>O ice IV were formed on slow heating at a rate of 0.4 K min<sup>-1</sup>, whereas pure H<sub>2</sub>O ice XII and D<sub>2</sub>O ice XII were formed on fast heating at  $\geq 15$  K min<sup>-1</sup>. On heating HDA at rates in between these two values a mixture of ice IV and ice XII was obtained, where their relative yields depended in a systematic manner on the heating rate. Conversion of HDA into either ice IV or ice XII is an example of a “parallel reaction” where the relative yields of ice IV and ice XII can be controlled by temperature, i.e., by the rate of heating, in our approach. It is conceivable that a similar behaviour occurs on crystallization of the related pressure-amorphized silica.

W trakcie ściskania lodu heksagonalnego i jego ogrzewania od -196°C zaobserwowano w T = -130°C zmniejszenie objętości. Powstanie dwóch nowych faz potwierdza dyfrakcja rentgenowska.



# Fazy lodu (c.d.)

224514-2 Bauer *et al.*



224514-5 Crystalline ice phases

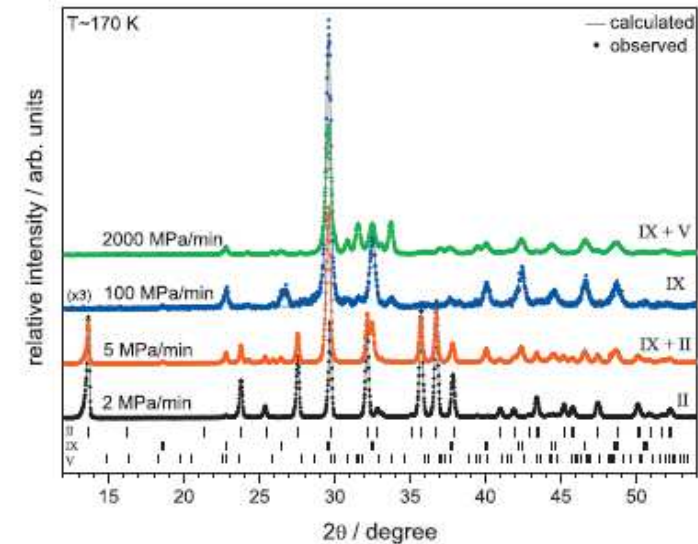
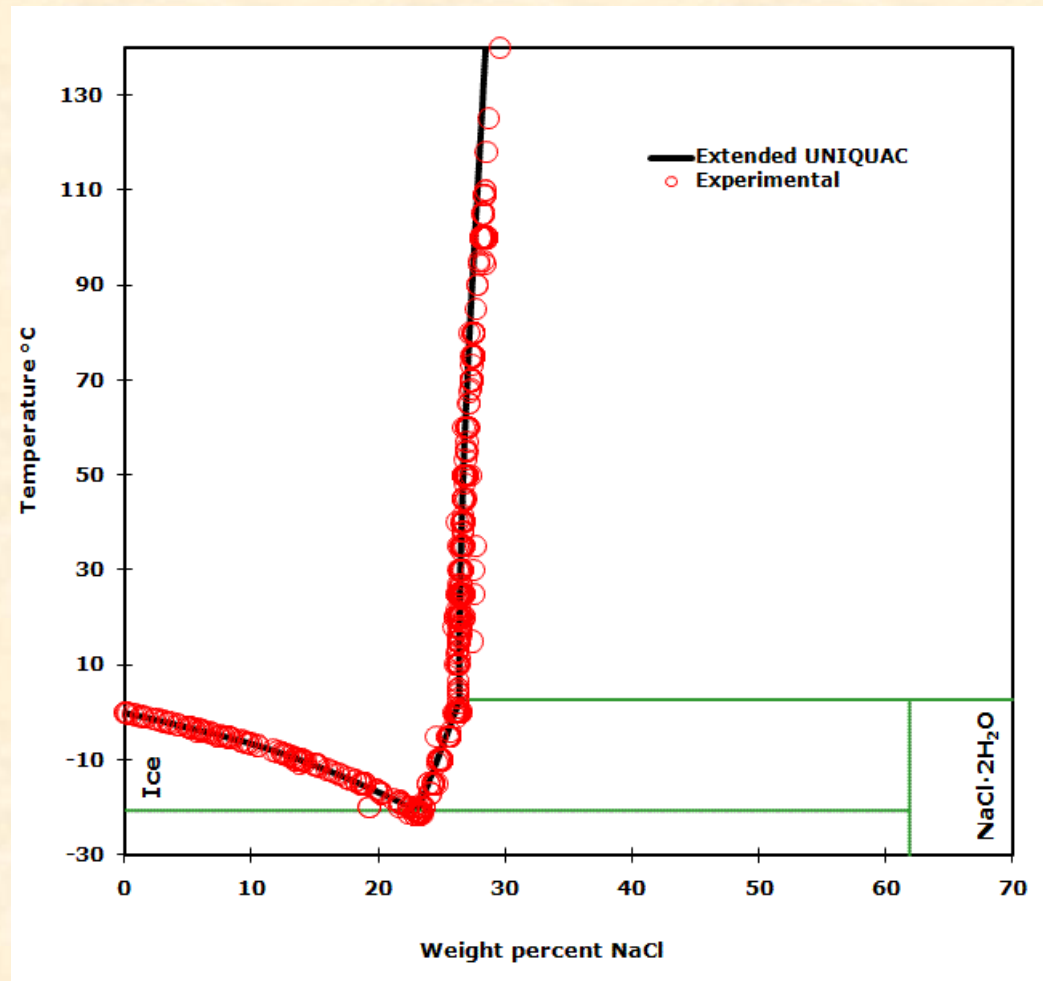


FIG. 3. Powder x-ray diffractograms for quench-recovered samples recorded at  $\sim 80$  K. Samples were produced by pressurizing ice Ih to  $\sim 0.65$  GPa at 170 K at varying compression rates. Curves are offset for clarity. The quantitative phase analysis (Roman numerals indicate main components) was done by full Rietveld refinements using the published crystal structures of high pressure polymorphs of ice (see ticks toward the bottom). The diffractograms calculated from the ice phase mixtures using the Rietveld method (lines) are directly compared to the measured diffractograms (dots). Details regarding the Rietveld method are provided in the supporting information (Ref. 44).

# Układy dwuskładnikowe



NaCl + H<sub>2</sub>O

Eksperyment:

- Posypanie solą powoduje topnienie lodu

lub:

-Woda morska zamarza w niższej temperaturze niż woda słodka

# Reguła faz Gibbsa

$$s = n - f + 2$$

$s$  – liczba stopni swobody = zmienne niezależne:  
temperatura, skład % (stężenie składników), ciśnienie

$n$  – liczba składników

$f$  – liczba faz

Jeśli ciśnienie się nie zmienia

$$s = n - f + 1$$

np. • topnienie lodu  $n=1$ ,  $f=2$ ,  $s=0$  (temperatura stała)

• po stopieniu  $f=1$ , więc  $s=1$  (temperatura może się zmieniać)

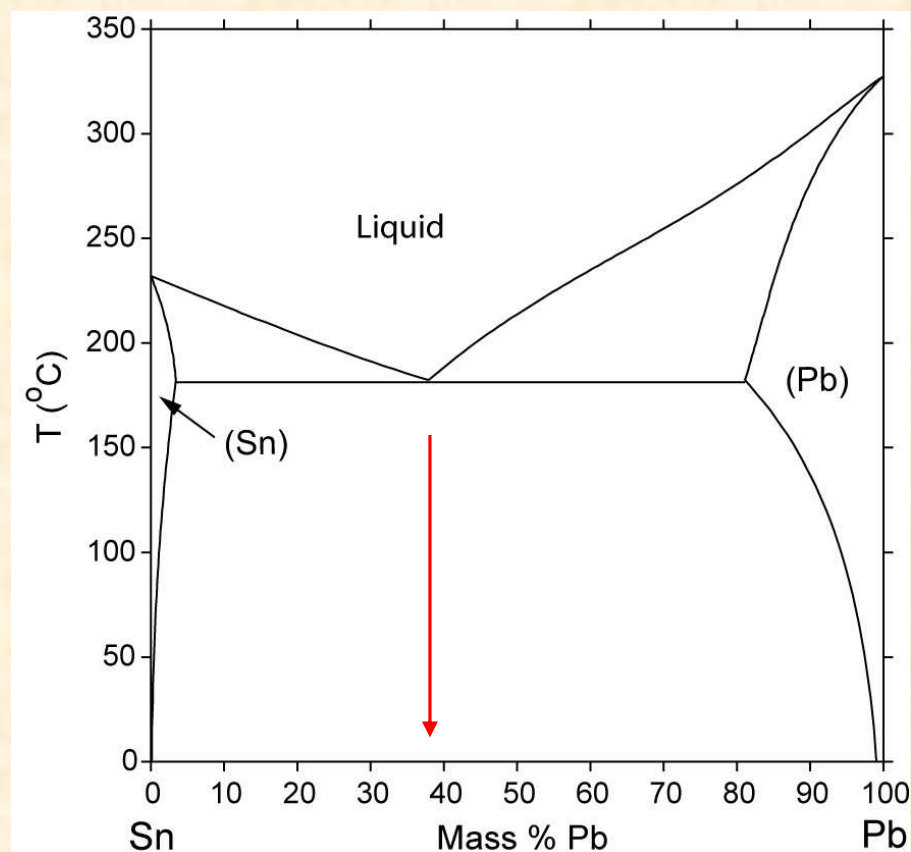
• układy dwuskładnikowe  $n=2$ ,  $f=2$  to  $s=1$  tzn. zmiany temperatury powodują zmianę składu roztworu lub *vice versa*



# Wykresy dwóch faz – „cyna” lutownicza

**Wykresy fazowe** [w pierwszym określeniu] pokazują, jak zmienia się temperatura topnienia mieszaniny (np. stopu) w zależności od jej składu.

Na przykład, czysty ołów topi się w temperaturze 325°C a czysta cyna w 230 °C. Stopy do lutowania zawierają różne procentowe składki Sn↔Pb. Mieszanina w składzie 38%Pb (a 62%Sn) ma najniższą temperaturę topnienia, 182 °C, zob. wykres. Mieszaninę o takim składzie nazywamy mieszaniną eutektyczną (**eutektyką**).



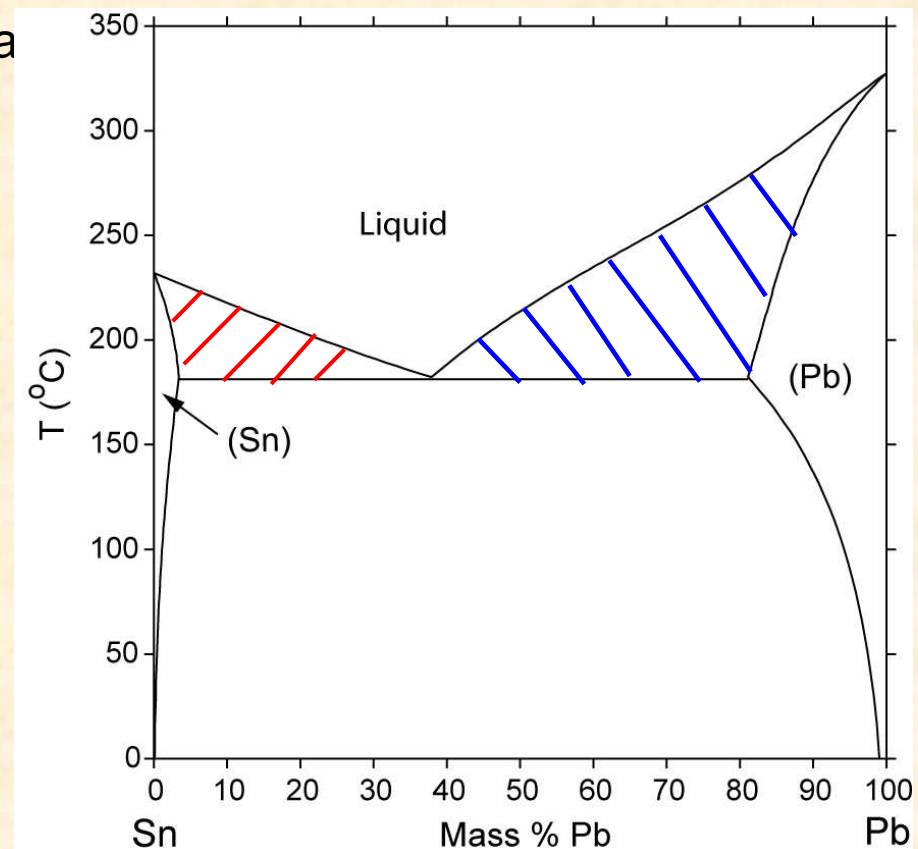
Źródło: NIST

<http://www.metallurgy.nist.gov/phase/solder/pbsn.html>

# Liquidus – solidus

## Wykresy fazowe, cd.

1. Najwyższa część wykresu przedstawia ciecż (o składzie Sn/Pb jak wynika z proporcji na osi OX).
2. Poniżej linii ciecży mieszanina składa się z ciecży w kawałkami (kryształami) stopu w postaci stałej (czerwona i niebieska część wykresu).
3. W części czerwonej kawałki stopu zestalonego zawierają głównie Sn, w części niebieskiej – głównie Pb. Ile? Na następnej stronie...



Źródło: NIST

<http://www.metallurgy.nist.gov/phase/solder/pbsn.html>

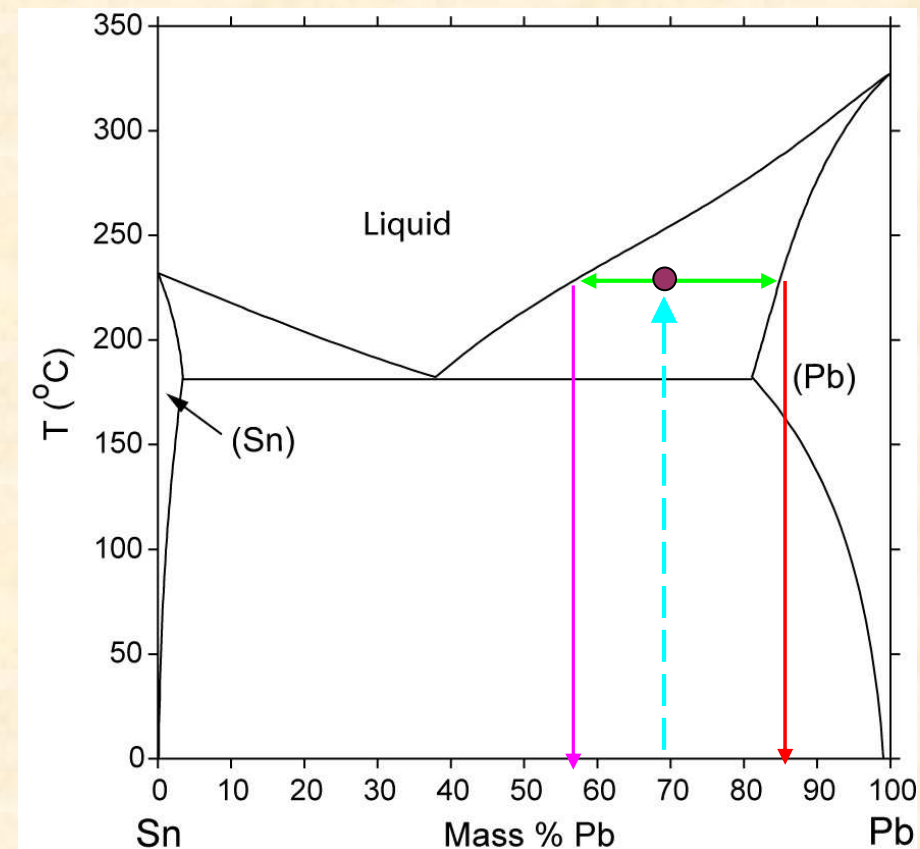
# Składniki w określonym punkcie

4. Mieszamy 70% Pb z 30% Sn  
po czym schładzamy do 230°C  
(punkt ●).

W trakcie schładzania zaczynają się wytrącać kawałki stopu.  
Aby stwierdzić, jaki jest w danej temperaturze skład Sn/Pb% cieczy i stopu zestalonego kreślimy linię do punktu przecięcia z wykresami.

W temperaturze 230° C  
ciecz zawiera 56% Pb (i 44% Sn),  
kawałki stopu (faza stała)  
86% Pb (i 14%Sn).

cdn.



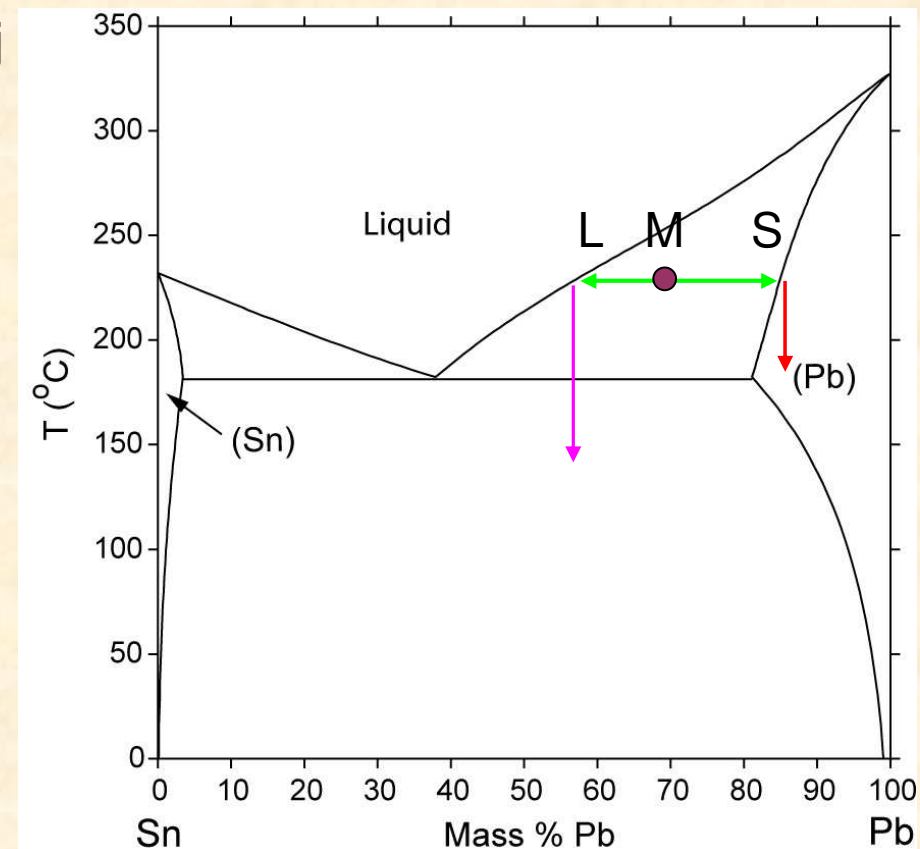
# Reguła „dźwigni”

5. Aby stwierdzić, ile stopu się zestaliło w punkcie ● mierzymy proporcje zielonej linii: dalej jest do fazy stałej (punktu „S”)

6. „dalej” oznacza, że fazy stałej jest *mniej*, odwrotnie proporcjonalnie do długości odcinków M-L i M-S.

Przypomina to równowagę sił na huśtawce, stąd nazwa „reguła dźwigni”

Fazy stałej jest  $x = |ML| / |LS| \%$   
a fazy ciekłej  $y = |MS| / |LS| \%$ ,  
w sumie  $x + y = 100\%$



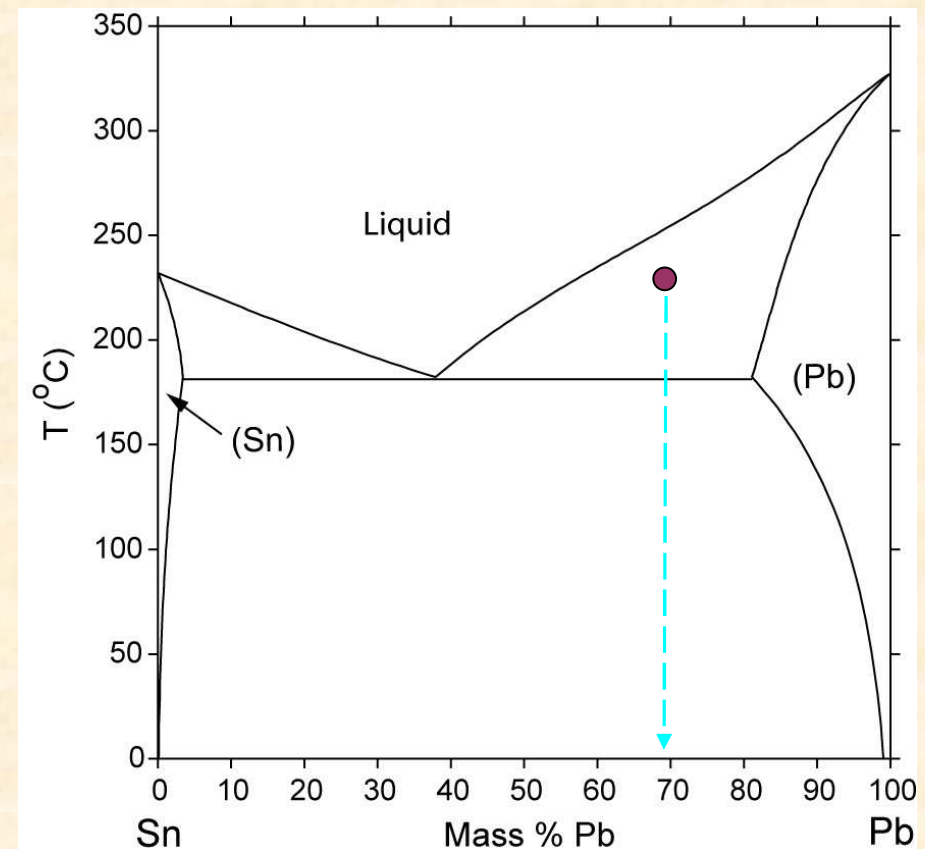
# Chłodzenie

7. Co otrzymamy po schłodzeniu od punktu ● ?

Nie jest to takie proste...

Gdyby udało się schłodzić bardzo gwałtownie, uzyskalibyśmy mieszaninę czyli roztwór stały o składzie 70% Pb (i 30% Sn).

Tzw. „szkła metaliczne” powstają właśnie przez takie szybkie chłodzenie, ale zwykle odlewanie stopu to proces powolny...

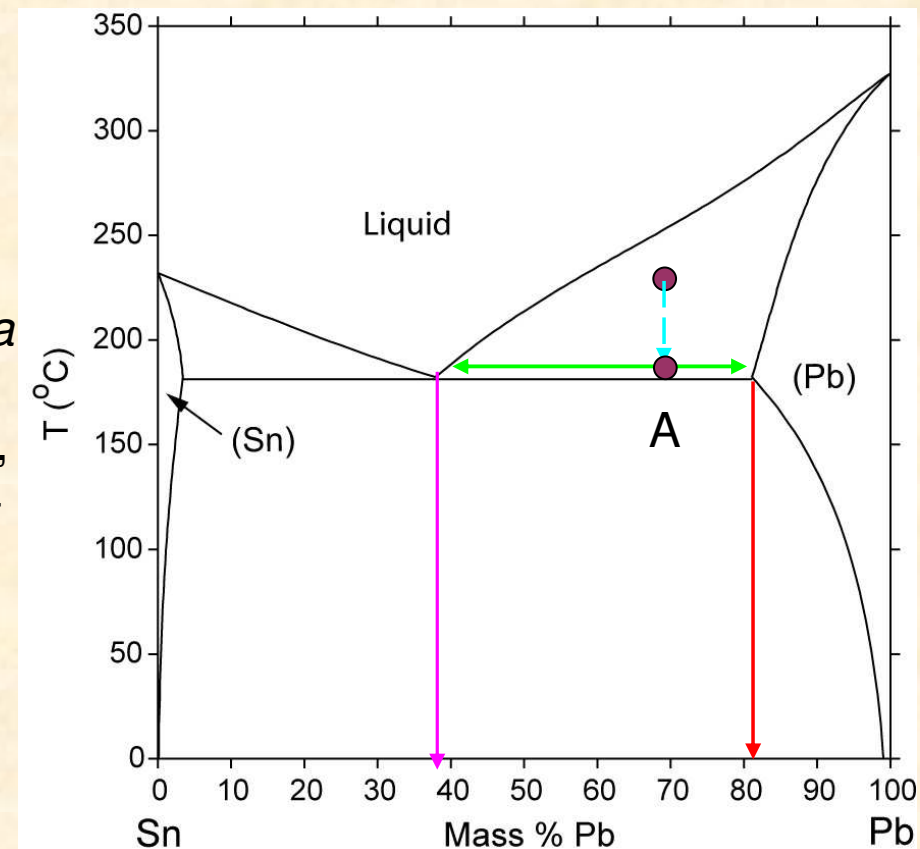


# Chłodzenie quasi statyczne

8. Przy bardzo powolnym chłodzeniu (tak aby atomy w fazie stałej zdążyły dyfundować do fazy ciekłej) system przechodzi przez stany *równowagi* termodynamicznej a składy cieczy i fazy stałej się zmieniają.

W końcu system dochodzi do linii *solidusa* (punkt A). Skład mieszaniny jest następujący: ok. 25% cieczy (o składzie eutektyki, tj. 38% Pb) i ok. 75% fazy stałej (o zawartości 82% Pb).

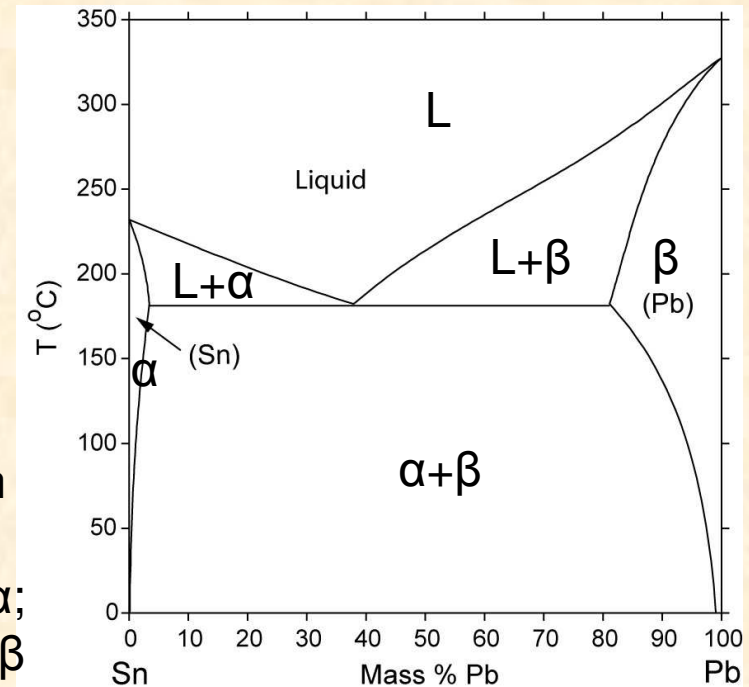
I taki skład pozostaje po schłodzeniu do 0°C: kryształki fazy Pb( z domieszką Sn) w osnowie eutektyki



# Fazy i ich mieszaniny

Na wykresie mamy więc 6 obszarów:

- L- ciecz,
- $\alpha$  - fazę stałą cyny, domieszanej Pb (roztwór Pb w Sn);
- $\beta$  - fazę stałą ołowiu domieszanego Sn (roztwór Sn w Pb);
- $\alpha+\beta$  mieszanina tych dwóch roztworów stałych Sn i Pb;
- L+  $\alpha$  ciecz zawierająca kryształy fazy Sn(Pb)- $\alpha$ ;
- L+  $\beta$  ciecz zawierająca kryształy fazy Pb(Sn)-  $\beta$



Phase	Strukturbericht Symbol	Common Names	Prototype	Spacegroup	Model*
Liquid	n/a	L	n/a	n/a	(Pb,Sn) <sub>1</sub>
Fcc	A1	(Pb)	Cu	Fm-3m	( <b>Pb</b> ,Sn) <sub>1</sub> (Va) 1
Bct	A5	(Sn), (beta Sn)	beta Sn	I4 <sub>1</sub> /amd	(Pb, <b>Sn</b> ) <sub>1</sub>

**Phases, Crystal Structures and Model Descriptions**  
**Źródło: NIST**

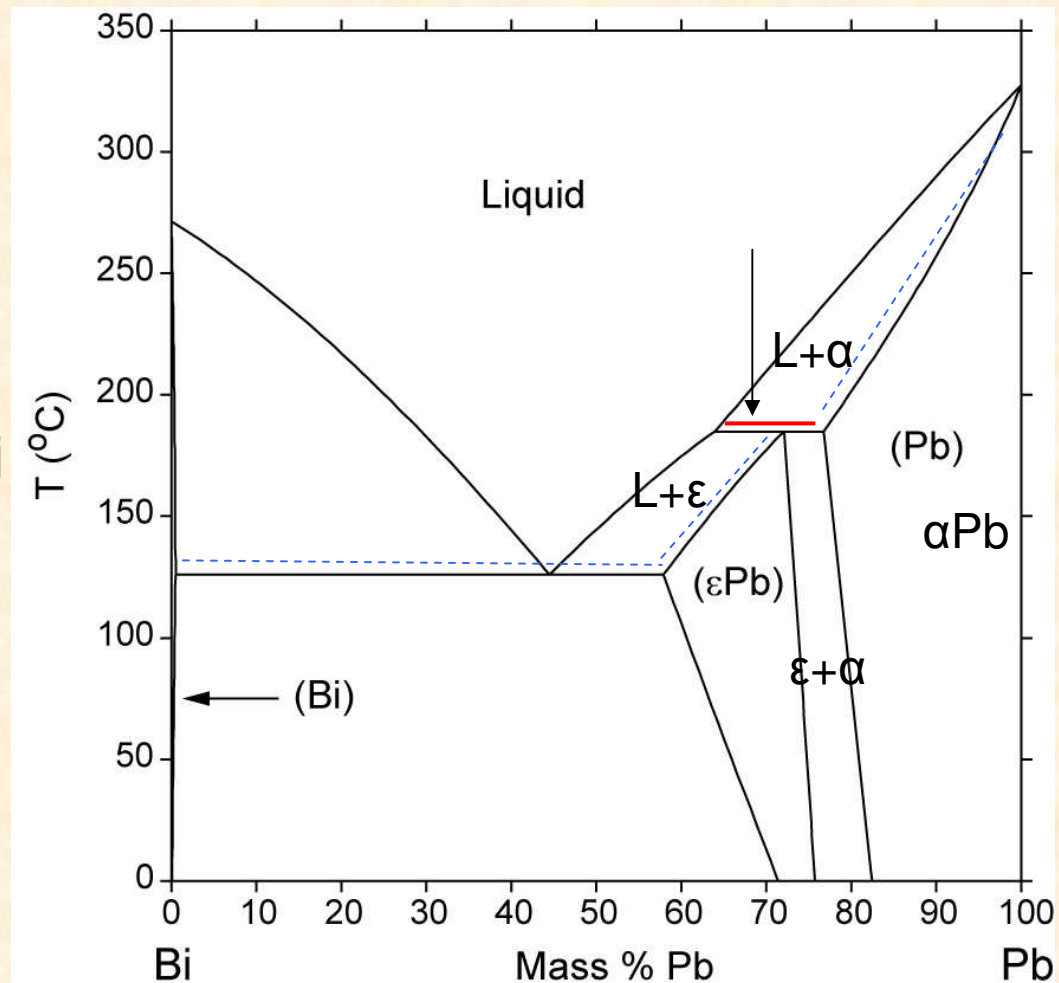
# Przemiana perytektyczna Bi/Pb

Przemiana perytektyczna =  
dwie fazy Pb w cieczy:

- 1)  $L + \alpha$
- 2)  $L + \beta$

Na linii przemiany perytektycznej  
(linia czerwona)  
zachodzi przemiana dyfuzyjna  
w fazie stałej  $\alpha \rightarrow \epsilon$

(niebieska linia przerywana =  
solidus)





# Ogólnie,

wykresy fazowe stosuje się do różnych systemów.

Obok pokazujemy przykład wykresu dla mieszaniny chłodzącej: lód ( $\text{H}_2\text{O}$ ) topnieje w  $0^\circ\text{C}$ , chlorek wapnia w  $782^\circ\text{C}$  a mieszanina eutektyczna w  $-48^\circ\text{C}$ .

W punktach B i C zachodzi przemiana jednej fazy stałej  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  w inną, czyli przemiana perytektyczna.

